

УДК 621.762.274:534-8

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

д-р физ.-мат. наук, проф. В.Н. ШУТ, С.Е. МОЗЖАРОВ
(Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск);
д-р тех. наук, проф. А.А. КУЗНЕЦОВ
(Витебский государственный технологический университет)

Представлен метод получения порошковых материалов, в частности порошка меди, с использованием ультразвука и электролитического осаждения из раствора – соноэлектрохимический метод. Проанализированы факторы, влияющие на гранулометрический состав получаемых этим методом порошков. Показано, что размерами частиц порошка можно управлять изменением параметров реакции, при этом наиболее существенное влияние на дисперсность порошка оказывают плотность катодного тока и длительность включения импульса тока. Описанный в настоящей работе метод позволяет получать медные порошки со средним размером частиц ~ 100 нм.

Ключевые слова: соноэлектрохимический метод, порошок меди, дисперсность.

Введение. Среди интенсивно развивающихся направлений современных исследований особое место уделяется малоразмерным объектам. Особенности микрогеометрии, высокая удельная поверхность, энергонасыщенность ультрадисперсных порошков придает им ряд новых свойств по сравнению с обычными материалами и открывает широкие возможности для создания новых материалов на их основе. В частности, ультрадисперсные системы могут быть использованы в качестве биоцидного компонента в медицине, ветеринарии, биотехнологии, наноэлектронике, поскольку обладают ярко выраженными бактерицидными, каталитическими, антикоррозионными и магнитными свойствами [1–6]. В связи с этим особо актуальными являются разработка методов и изучение закономерностей синтеза ультрадисперсных металлических и металлосодержащих порошков, а также исследование их физико-химических свойств.

На сегодняшний день существует большое количество методов, позволяющих получить ультрадисперсные порошки металлов: химические, физические, механические. Химические методы получения нанопорошков включают, как правило, различные процессы: осаждение, термическое разложение, пиролиз, газофазные химические реакции (восстановление, гидролиз), электроосаждение [7]. Физические методы синтеза нанопорошков основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией [7], механические – на измельчении материалов в мельницах, гироскопических устройствах и атриторах [8]. Не смотря на многообразие этих методов поиск простых, экономичных и экологически безопасных способов синтеза ультрадисперсных материалов остается актуальным. Использование ультразвука при электрохимическом осаждении порошков металлов может служить одним из возможных подходов к решению данной задачи [1]. Аппаратно это можно реализовать, используя излучатель ультразвука в качестве катода, на который осаждается металл при электролизе [9]. В процессе получения порошка сначала подается импульс тока на катод – в это время идет электролитическое осаждение порошка, затем следует импульс ультразвука – происходит удаление порошка с катода. Метод получил название соноэлектрохимический.

Настоящая работа посвящена исследованию дисперсности порошков меди, полученных соноэлектрохимическим методом при различных параметрах реакции.

Методика эксперимента. Для получения металлических порошков использовалась система, подобная описанной Reisse [9]. В ней используется два электрода, один из которых служит одновременно и катодом и источником ультразвука. Анод изготовлен из пластинчатого медного анода АМФ толщиной 4 мм.

Алгоритм работы системы заключался в следующем:

- подается короткий импульс тока на катод – в это время идет электролитическое осаждение порошка;
- после выключения электрохимического импульса включается ультразвук – за это время происходит удаление порошка с катода;
- все выключается – система стабилизируется.

Временные интервалы задавались микропроцессорной системой управления. На рисунке 1 приведена диаграмма, поясняющая алгоритм работы системы.

Ультразвуковая часть установки разработана на базе генератора УЗГ1.1 с рабочей частотой 22 кГц. В качестве электросонотрода используется титановый концентратор с площадью рабочего торца

1,3 см². Погруженная в раствор цилиндрическая часть концентратора была изолирована. Ванна, в которой происходит процесс, термостатировалась.

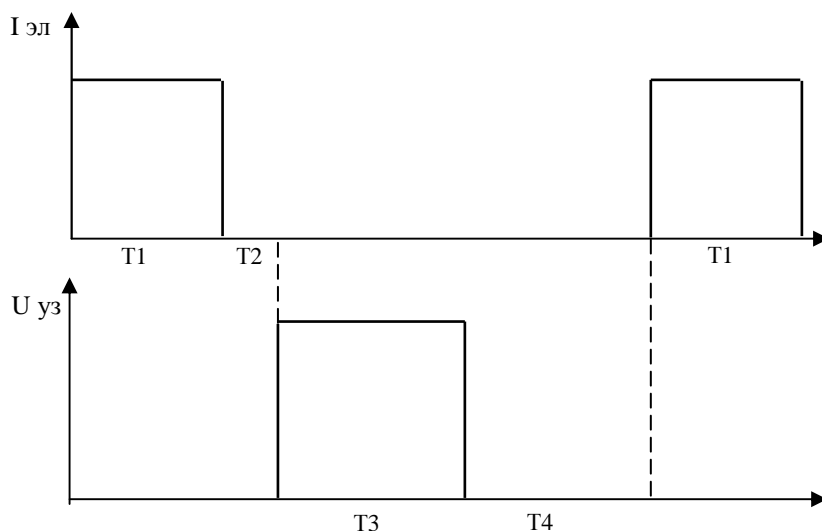


Рисунок 1. – Временная диаграмма работы системы:

T1 – время, в течение которого включен ток;

T2 – пауза между выключением тока и включением ультразвука;

T3 – время, в течение которого включен ультразвук; T4 – время стабилизации системы

На рисунке 2 приведена схема установки.

Для электрохимического осаждения меди разработано большое количество электролитов различного состава, которые обычно делят на две группы – простые и комплексные. Из простых наибольшее распространение получили сернокислые электролиты, основными компонентами которых являются сернокислая медь ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и серная кислота (H_2SO_4). Такой электролит использовался в наших экспериментах. Объем электролита составлял 100 мл. В качестве органического стабилизатора применялся поливинилпирролидон медицинский (ФС 42-1194-98) с молекулярной массой 8000–35000; соотношение поливинилпирролидон/электролит составляло 5/95.

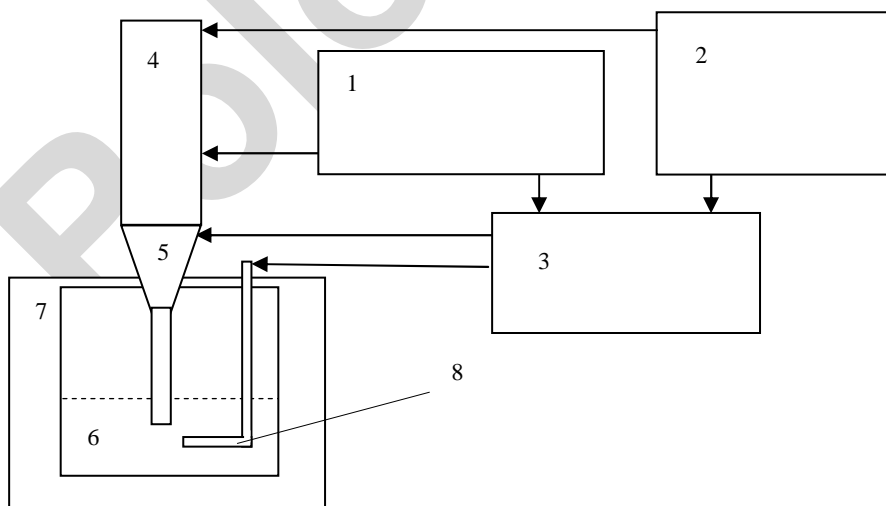


Рисунок 2. – Блок-схема экспериментальной установки:

1 – ультразвуковой генератор; 2 – источник тока; 3 – система управления;

4 – ультразвуковой преобразователь; 5 – соноэлектрод; 6 – электролитическая ванна; 7 – термостат; 8 – анод

Для осаждения и промывки порошков использовалась центрифуга с фактором разделения $F = 350$.

Микроскопические исследования полученных порошков проводились на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Анализ размеров частиц порошка проводился с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH».

Результаты и обсуждение. Наиболее существенное влияние на свойства получаемых порошков оказывает плотность катодного тока [1]. При этом изменение плотности тока может влиять на размер частиц в двух противоположных направлениях [10]. При более низких токах можно ожидать уменьшения размера за счет уменьшения общего количества материала, выделившегося на катоде. В тоже время более низкие токи увеличивают время для диффузионных процессов, что может привести к увеличению размеров кристаллитов. Большинство авторов указывают, что увеличение плотности тока приводит к уменьшению размеров частиц [11, 12].

На рисунке 3 приведены данные по дисперсности порошков меди, полученных при различных плотностях тока (Fritsch-анализ). Время, в течение которого ток был включен, составляло 600 мс. При плотности тока $1,07 \text{ A/cm}^2$ среднеарифметический размер частиц равен $2,64 \text{ мкм}$, при плотности тока 750 mA/cm^2 – 820 нм , при плотности тока 460 mA/cm^2 – 600 нм . Метод лазерного сканирования не дает представления о морфологии частиц, поэтому образовавшиеся конгломераты считаются за частицу крупных размеров. Соответственно средний размер частиц больше, чем при микроскопическом анализе.

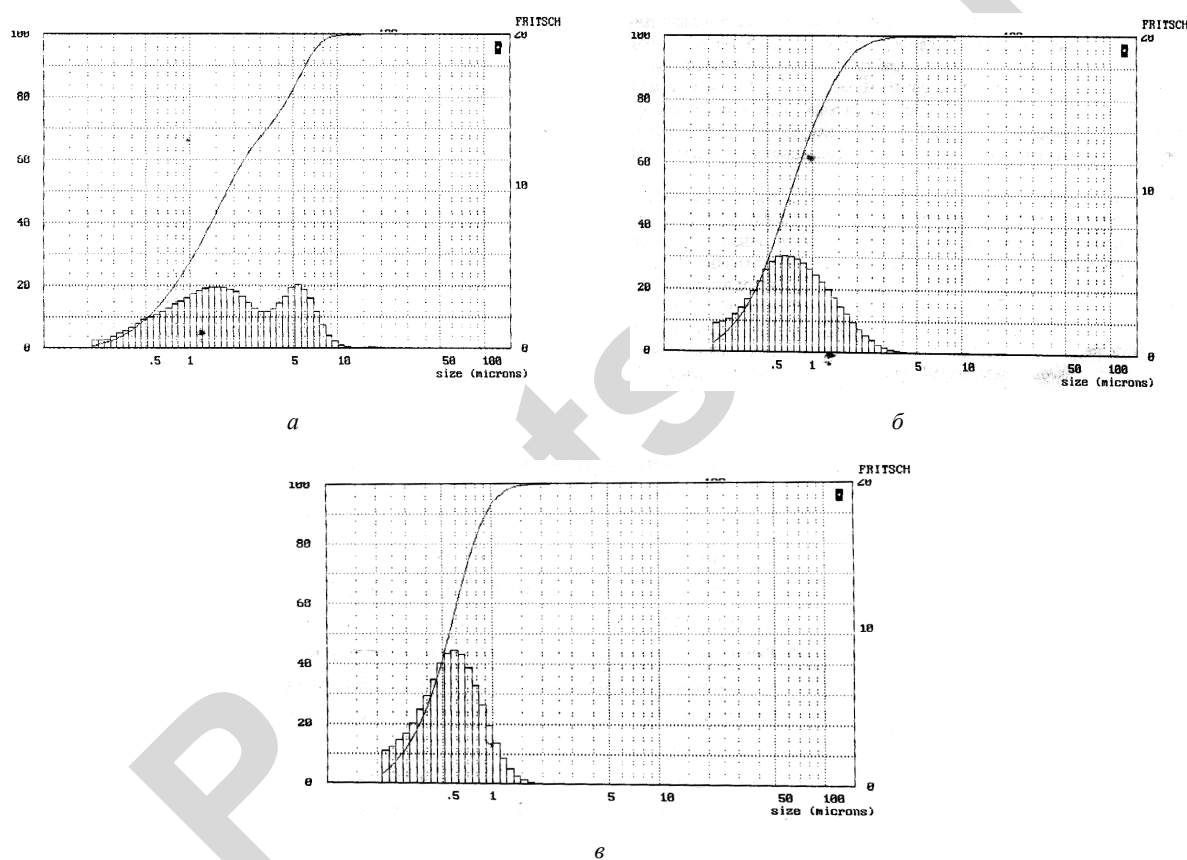


Рисунок 3. – Графики Fritsch-анализа порошков меди, полученных при различных плотностях тока:
а – $1,07 \text{ A/cm}^2$; б – 750 mA/cm^2 ; в – 460 mA/cm^2

На рисунке 4 приведены СЭМ-фотографии медных порошков, полученных при различных плотностях тока. При плотности тока $1,07 \text{ A/cm}^2$ средний размер частиц составляет $400\text{--}600 \text{ нм}$, а при плотности тока 460 mA/cm^2 – $200\text{--}400 \text{ нм}$. Следовательно, данные электронной микроскопии подтверждают, что с уменьшением плотности тока уменьшаются размеры частиц порошка.

Другим фактором, влияющим на дисперсность порошков, является длительность импульса тока. Так как металл удаляется с электрода практически полностью в течение каждого цикла работы, то большинство частиц формируются за время включения импульса тока. Соответственно, чем короче импульс, тем более мелкие частицы должны формироваться. Это подтверждается фотографиями, представленными на рисунке 5. При уменьшении длительности воздействия тока с 800 до 400 мс средний размер частиц меди уменьшается более чем в два раза.

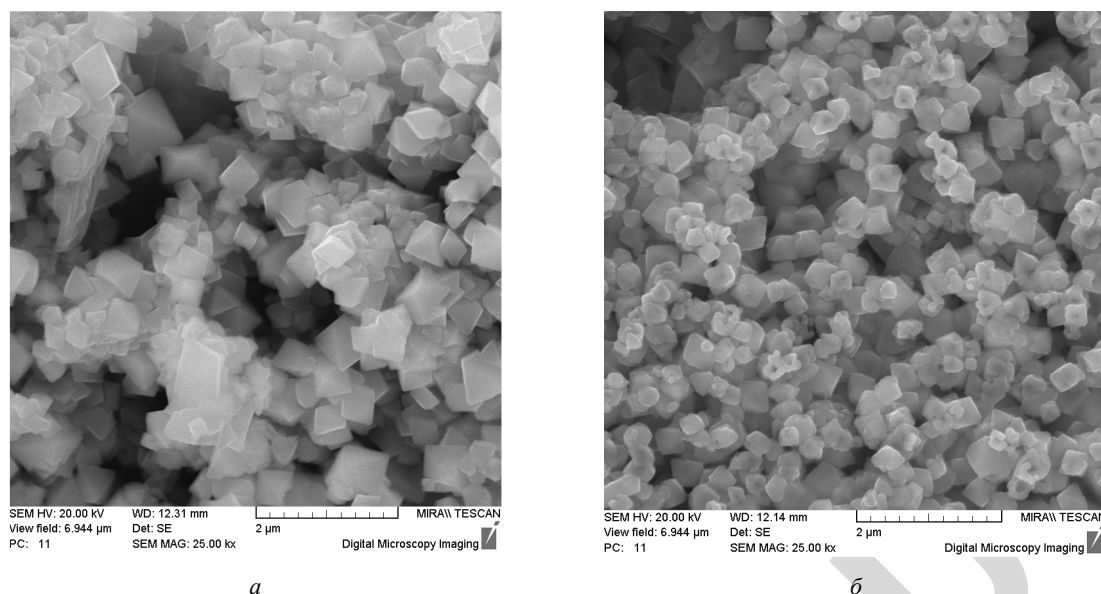


Рисунок 4. – Фотографии СЭМ порошка меди, полученного при различной плотности тока:
***a* – 1,07 А/см²; *б* – 460 мА/см²**

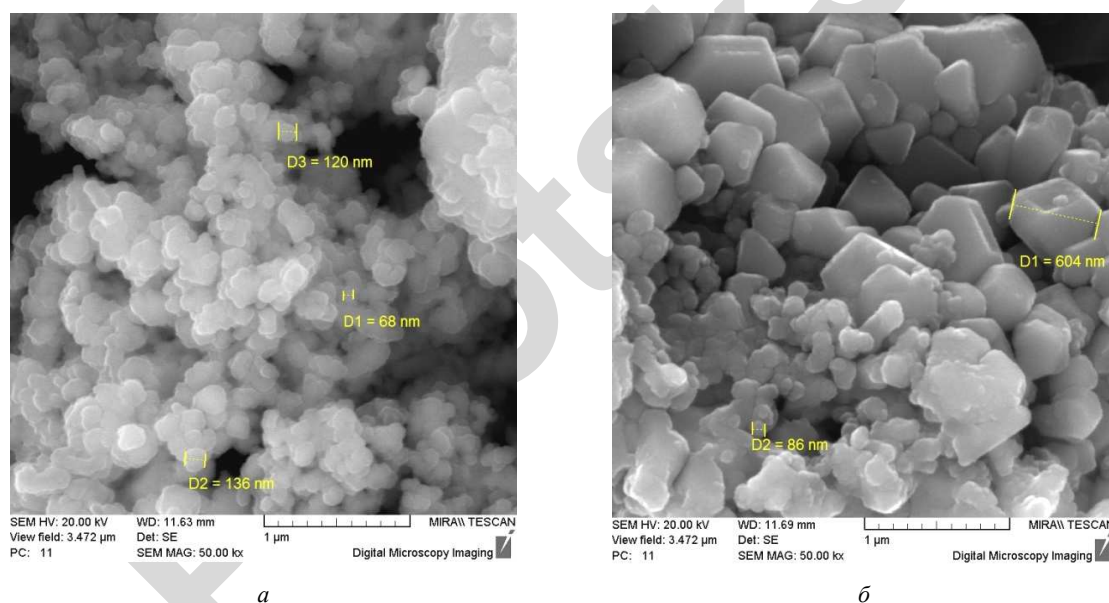


Рисунок 5. – Фотографии СЭМ порошков меди, полученных при различной длительности включения тока:
***a* – 400 мс; *б* – 800 мс**

На свойства получаемых порошков влияют и другие параметры процесса. Так, интенсивность ультразвукового импульса должна быть достаточно высокой, чтобы полностью удалить осажденный металл с поверхности электрода. В то же время высокая интенсивность ультразвука приводит к перерасходу энергии и вызывает перегрев электролита, что крайне не желательно, поскольку, чем ниже температура процесса, тем более мелкий получается порошок [1].

Следует отметить, что при использовании соноэлектрохимического метода большое значение имеет подготовка поверхности сонотрода. При шероховатой поверхности, наличии микроцарапин не все частицы удаляются во время одного цикла работы ультразвукового генератора. Они продолжают свой рост в течение последующих циклов. В результате конечный продукт имеет достаточно большой разброс по размерам частиц (рис. 6). На фоне мелкодисперсной фракции наблюдаются включения крупных частиц с размерами несколько микрон.

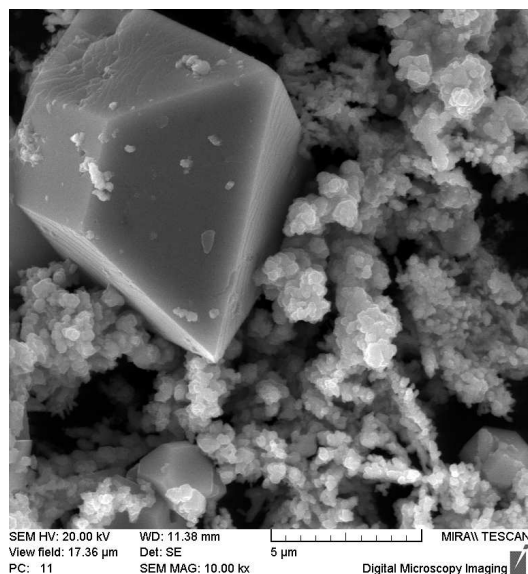


Рисунок 6. – Фотографии СЭМ порошка меди, содержащего крупную фракцию

Заключение. Исследование дисперсности порошков меди, полученных соноэлектрохимическим методом, показало, что размером частиц можно управлять изменением параметров реакции. Наиболее существенное влияние на характеристики получаемых порошков оказывает плотность катодного тока. Уменьшение плотности тока приводит к уменьшению размера частиц порошка меди. При плотности тока $1,07 \text{ A/cm}^2$ средний размер частиц составляет 400–600 нм, а при плотности тока 460 mA/cm^2 – 200–400 нм. Изменяя длительность импульса тока, также можно влиять на гранулометрический состав материала. При уменьшении длительности воздействия тока с 800 до 400 мс средний размер частиц меди уменьшается более чем в два раза. Описанный в настоящей работе метод позволяет получать медные порошки со средним размером частиц ~ 100 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sáez, V. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles / V. Sáez, T. J. Mason // *Molecules*, 2009, 14, 4284-4299.
2. Haas, I. Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly (N-vinylpyrrolidone) / I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken // *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 16947-16952.
3. Haas, I. Synthesis of Copper Dendrite Nanostructures by a Sonoelectrochemical Method / I. Haas, S. Shanmugam, A. Gedanken // *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 4696-4703
4. Ржеуский, С. Э. Нанодиагностика и антимикробные свойства наночастиц меди / С. Э. Ржеуский, Е. А. Авчинникова, С. А. Воробьева // *Вестн. Фармации.* – 2014. – № 3(65). – С. 62–68.
5. Рыбалко, Е. А. Электрохимическое получение ультрадисперсных многокомпонентных порошков в процессах утилизации медьсодержащих материалов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.03 / Е. А. Рыбалко. – Новочеркасск, 2013. – 16 с.
6. Чуловская, С. А. Электрохимическая кристаллизация и физико-химические свойства ультрадисперсных медьсодержащих порошков, полученных из водно-изопропанольных растворов электролитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / С. А. Чуловская. – Иваново, 2006. – 18 с.
7. Андрусишина, И. Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности / И. Н. Андрусишина // *Сучасні проблеми токсикології.* – 2011. – № 3. – С. 5–14.
8. Нанопорошки и методы их получения [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.portalnano.ru/read/prop/pro/materials/functional/4cosmos/nanoporoshki>. – Дата доступа: 15.06.2016.
9. Quantitative sonochemistry / J. Reisse [et al.] // *Ultrason. Sonochem.* – 1996. – № 3. – S. 147–151.
10. Novel method for the preparation of lead selenide: Pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles / J. Zhu [et al.] // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12, № 1. – P. 143–147.

11. Controllable synthesis of palladium nanoparticles via a simple sonoelectrochemical method / X.-F. Qiu [et al.] // J. Mater. Res. – 2003. – Vol. 18, Is.6. – P. 1399–1404.
12. Three-dimensional dendritic Pt nanostructures: Sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications / Q. Shen [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 42. – P. 16385–16392.

Поступила 20.09.2016

CHARACTERISTICS OF COPPER POWDERS PREPARED BY SONOELECTROCHEMICAL METHOD

V. SHUT, A. KUZNETSOV, S. MOZZHAROV

A method for producing powder materials, in particular copper powder, with the use of ultrasound and electrodeposition from solution is represented – sonoelectrochemical method. The factors that influence on the size distribution of powders produced by this method has been analyzed. It is shown that the particle size of the powder can be controlled by changing the reaction parameters, in this case, the most significant impact on the dispersion of the powder have a cathode current density and duration of the current pulse. Described method allows to produce the copper powder with an average particle size of about 100 nm.

Ключевые слова: соноэлектрохимический метод, порошок меди, дисперсность.